Washing composition contng cellulose ether or

Patent Number: DE1926027

· Abstract :

DE1926027 B Composition comprising (a) an anionic, non-ionic or zwitterionic synthetic primary washing ingredient or several such ingredients, (b) a basic material consisting of nitrilotriacetic acid (NTAA) or an alkali metal salt thereof, in combination with a water-soluble alkaline condensed polyphosphate, and (c) an agent preventing re-deposition of dirt ("dirt carrier") consisting of an ionic, water-soluble cellulose ether or salt thereof in combination with a gelatinous protein, e.g. animal glue, gelatine or mixtures thereof.

The combination of cellulose ether and gelatinous protein having a synergistic effect together with NNTA/NTP washing composition.

· Publication data:

Patent Family: DE1926027 B 0 DW1968-00 *

FR2009947 A 0 DW1970-17

US3594324 A 0 DW1971-33

CA-889793 A 0 DW1972-03 DW1972-30 JP72026842 B 0 Priority nº: 1968US-0731742 19680524

Covered countries: 5 Publications count: 5

· Accession codes:

Accession Nº: 1968-42122Q [00]

• Derwent codes :

Manual code: CPI: A03-A04 A03-C01

A12-W

Derwent Classes: A00

· Patentee & Inventor(s):

Patent assignee: (STAU) STAUFFER CHEM CO

• <u>Update codes</u>: <u>Basic update code</u>:1968-00

Equiv. update code:1970-17; 1971-33;

1972-03; 1972-30

	i.	

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



©

Deutsche Kl.:

23 c, 2

. (10) (11)	Offenlegi	ungsschrift	1926027					
0 0	J	Aktenzeichen: Anmeldetag:	P 19 26 027.6 22. Mai 1969					
6		Offenlegungstag	: 4. Dezember 1969					
	Ausstellungspriorität:	<u> </u>						
	•							
3 0	Unionspriorität							
®	Datum:	24. Mai 1968						
33	Land:	V. St. v. Amerika						
3	Aktenzeichen:	731742						
<u> </u>	Bezeichnung:	Waschmittel						
		•						
6	Zusatz zu:	-						
©	Ausscheidung aus:							
100	Anmelder:	Stauffer Chemical Company	, New York, N. Y. (V. St. A.)					
	Vertreter:	Beil, Dr. W.; Hoeppener, A. Rechtsanwälte, 6230 Frankf	; Wolff, Dr. H. J.; Beil, Dr. H. Chr.; urt-Höchst					

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960):

Sayers, Thomas John, Yonkers;

Walsh, Edward Nelson, New City; N. Y. (V. St. A.)

1

Als Erfinder benannt:

RECHTSANWALTE DR. JUR. DIPLI-CHEM. WALTER BEIL ALFRED HOEPPENER DR. JUR. DIPLI-CHEM. H.-J. WOLFF DR. JUR. HANS CHR. BEIL

21. Mai 1969

623 FRANKFURT AM MAIN-HUCHST ADELONSTRASSE 58

Unsere Nummer 15 569

Stauffer Chemical Company New York, N.Y., V.St.A.

Waschmittel

Die Erfindung betrifft Waschmittel, die sich aus oberflächenaktiven Waschrohstoffen, Gerüststoffen und Zusatzmitteln, die
eine Wiederabsetzung des Schmutzes verhindern - im vorliegenden Zusammenhang als "Schmutztragemittel" bezeichnet - zusammensetzen. Die Erfindung betrifft insbesondere Waschmittel, in welchen neben einem Waschrohstoff ein Polyphosphat als Gerüststoff,
Natriumnitrilotriacetat und ein synergistisches Gemisch aus Carboxymethylcellulose und einem Gelatineprotein - ein Gemisch, das
sich durch besondere Fähigkeiten bei der Verhinderung der Wiederabsetzung des Schmutzes auszeichnet - enthalten sind.

Gerüststoffhaltige Waschmittel sind seit langem bekannt. Durch die Gerüststoffe wird eine Stegerung der Wirkung der Waschrohstoffe erreicht. Es ist weiterhin bekannt, daß Nitrilotriessigsäure, und zwar insbesondere das Natriumsalz derselben (im Folgenden abgekürzt als NNTE bezeichnet), in Kombination mit einem kondensierten Phosphat wie Natriumtripolyphosphat (imFolgenden abgekürzt als NTP bezeichnet) ein synergistisches Gerüststoffgemisch darstellt, welches sich in Verbindung mit verschiedenen

synthetischen Waschrohstoffen ausgezeichnet bewährt hat; in diesem Zusammenhang wird auf die USA-Patentschrift 3 356 613 verwiesen. Durch die Gerüststoffe wird im allgemeinen eine erhöhte oder verbesserte Schmutzentfernungswirkung der Waschrohstoffe erreicht. Trotz der besseren Schmutzentfernungswirkung der gerüststoffhaltigen Waschmittel befriedigen diese nicht voll, weil ihnen andere Eigenschaften, z.B. Erhaltung des Weißegrades oder Schmutztragevermögen (anders ausgedrückt: die Fähigkeit zur Verhinderung der Wiederabsetzung des Schmutzes) fehlen. Unter der "Erhaltung des Weißegrades" versteht man im allgemeinen die Fähigkeit eines Waschmittels, den eimal vom Gewebe entfernten Schmutz in der Waschmittellösung suspendiert zu halten und eine Wiederablagerung desselben auf dem gewaschenen Gewebe zu verhindern. Ist diese Fähigkeit bei einem Waschmittel schlecht ausgebildet und kommt es infolgedessen beim Waschvorgang zu einer Wiederabsetzung des Schmutzes auf dem Gewebe, so erscheint das gewaschene Gewebe in unerwünschter Weise unschön und grau. Durch Zugabe bekannter Schmutztragemittel wie Carboxymethylcellulose (im Folgenden abgekürkzt als CMC bezeichnet) zu Waschmitteln vom NNTE/NTP-Typ läßt sich die Wiederabsetzung des Schmutzes verringern aber nicht völlig verhindern.

Gegenstand der Erfindung ist ein gerüststoffhaltiges Waschmittel vom NNTE/NTP-Typ mit verbessertem Schmutztragevermögen, welches aus folgenden Bestandteilen zusammengesetzt ist:

- a) einem Waschrohstoff, vorzugsweise einem anionischen oder nicht ionischen Waschrohstoff, oder einem Gemisch dieser beiden Typen von Waschrohstoffen;
- b) einem Gerüststoff, der aus Nitrilotriessigsäure oder deren Salzen in Kombination mit einem anorganischen, wasserlöslichen, alkalischen Polyphosphat besteht;
- c) einem Schmutztragemittel, welches aus einem ionischen, wasserlöslichen Celluloseäther oder dessen Salzen in Kombination mit einem Gelatineprotein wie Tierleim oder Gelatine besteht.

Es hat sich gezeigt, daß die Kombination von Celluloseäther und Gelatineprotein in dem NNTE/NTP-Waschmittel synergistisch wirkt

und einen Weißegrad der Wäsche ermöglicht, der nicht erreicht werden kann, wenn die beiden Komponenten allein in derselben Gesamtgewichtsmenge verwendet werden.

Zu den Waschrohstoffen, die für die Zwecke der Erfindung verwendet werden können, gehören anionische synthetische nicht-Beifen-Waschrohstoffe, nicht ionische, ampholytische und zwitterionische synthetische Waschrohstoffe sowie Mischungen dieser Substanzen. Die genannten Waschrohstoffe können im einzelnen wie folgt beschrieben werden:

(a) Anionische synthetische nicht-Seifen-Waschrohstoffe sind ganz allgemein wasserlösliche Salze, insbesondere Alkalimetallsalze von organischen Schwefelsäurereaktionsprodukten, die in ihrem Molekül einen Alkylrest mit etwa 8 bis etwa 22 Kohlenstoffatomen sowie einen Schwefelsäure- oder Schwefelsäureesterrest aufweisen. (Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt in diesem Zusammenhang auch den Alkylteil höherer Acylreste.) Beispiele für derartige Waschrohstoffe sind Natrium- oder Kaliumalkylsulfate, insbesondere solche, die durch Sulfatieren höherer Alkohole (C8-C18), die ihrerseites durch Reduktion von Glyceriden des Talgs oder des Kokosnußöls erhalten worden sind, gewonnen werden; Natrium- oder Kaliumalkylbenzolsulfonate, in welchen die Alkylgruppe etwa 9 bis 15 Kohlenstoffatome enthält, insbesondere Substanzen der Art, wie sie in den USA-Patentschriften 2 220 099 und 2 477 383 beschrieben sind (der Alkylrest in den Verbindungen kann geradkettig oder verzweigtkettig sein); Natriumalkylglyceryläthersulfonate, insbesondere Äther, die sich von höheren Alkoholen aus Talg oder Kokosnußöl ableiten; Natriumkokosnußölfettsäuremonoglyceridsulfate und -sulfonate; Natrium- oder Kaliumsalze von Schwefelsäureestern der Reaktionsprodukte aus einem Mol eines höheren Fettalkoholes (z.B. Talg- oder Kokosnußölalkohol) und etwa 1 bis 6 Mol Äthylenoxid; Natrium- oder Kaliumsalze von Alkylphenoläthylenoxidäthersulfat mit etwa 1 bis etwa 10 Äthylenoxideinheiten pro Molekül, wobei die Alkylreste etwa 8 bis 12 Kohlenstoffatome aufweisen; die Reaktionsprodukte von Fettsäuren, welche mit Isäthionsäure verestert und anschliessend mit Natriumhydroxid

neutralisiert worden sind, wobei es sich bei den Fettsäuren beispielsweise um solche aus Kokosnußöl handeln kann; Natrium- oder Kalhumsalze von Fettsäureamiden wie des Methyltaurids, in welchen die Fettsäuren sich vom Kokosnußöl ableiten; Natrium- und Kaliumsalze von SO_3 -sulfonierten C_{10-24} - α -Olefinen und anderen bekannten Verbindungen, die in den USA-Patentschriften 2 486 921, 2 486 922 und 2 396 278 aufgeführt sind;

(b) Michtionische synthetische Waschrohstoffe können ganz allgemein als Verbindungen bezeichnet werden, die durch Kondensation von Alkylenoxidgruppen (mit hydrophiler Natur) mit einer organischen hydrophoben Verbindung, die aliphatisch oder alkylaromatisch sein kann, gewonnen werden. Die Länge des hydrophilen Restes, d.h. des Polyoxyalkylenrestes, der an eine bestimmte hydrophobe Gruppe kondensiert ist, kann leicht verändert werden, so daß sich eine wasserlösliche Verbindung gewinnen läßt, in der die hydrophoben und hydrophilen Elemente in bestimmter Weise gegeneinander abgewogen sind. Zur Klasse der nichtionischen synthetischen Waschrohstoffe gehören die am Markt unter der Handelsbezeichnung "Pluronic" erhältlichen Produkte. Diese Verbindungen werden durch Kondensation von Athylenoxid mit einer hydrophoben Base hergestellt, die ihrerseits durch Kondensation von Propylenoxid mit einem Propylenglykol gewonnen wird. Der hydrophobe Teil des Moleküls, der in Wasser unlöslich ist, weist ein Molekulargewicht von etwa 1500 bis 1800 auf. Durch die Anfügung des Polyoxyäthylenrestes an diesen hydrophoben Teil erhöht sich die Wasserlöslichkeit des Moleküls als Ganzes, wobei der flüssige Charakter des Produktes bis zu einem Polyoxyäthylengehalt von etwa 50 % des Gesamtgewichtes des Kondensationsproduktes erhalten bleibt.

Weitere brauchbare nichtionische synthetische Waschrohstoffe sind folgende:

(1) Die Polyäthylenoxidkondensate von Alkylphenolen, z.B. die Kondensationsprodukte von Alkylphenolen, die in der Alkylgruppe etwa 6 bis 12 Kohlenstoffatome entweder in geradkettiger oder verzweigtkettiger Konfiguration aufweisen, mit Äthylenoxid, wobei das Athylenoxid in Mengen von 5 bis 25 Mol pro Mol Alkyl-

phenol vorhanden ist. Der Alkylsubstituent in solchen Verbindungen $k_{\rm B}$ nn sich beispielsweise von polymerisiertem Propylen, Diisobutylen, Octen oder Nonen ableiten.

- (2) Nichtionische synthetische Waschrohstoffe, welche Kondensationsprodukte von Äthylenoxid mit Umsetzungsprodukten aus Propylenoxid und Äthylendiamin darstellen. Das sind beispielsweise Verbindungen, die etwa 40 bis 80 Gewichtsprozent Polyoxyäthylen enthalten und ein Molekulargewicht zwischen etwa 5000 und etwa 11 000 aufweisen; derartige Produkte entstehen bei der Umsetzung von Äthylenoxid mit einer hydrophoben Base, die ihrerseits das Reaktionsprodukt aus Äthylendiamin und überschüssigem Propylenoxid darstellt und die ein Molekulargewicht zwischen 2 500 und 3 000 aufweist.
- (3) Die Kondensationsprodukte von aliphatischen Alkoholen mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen entweder in geradkettiger oder verzweigtkettiger Konfiguration mit Äthylenoxid, z.B. Kokosnußalkohol-Äthylenoxid-Kondensate mit 5 bis 30 Mol Äthylenoxid pro Mol Kokosnußalkohol, wobei die Kokosnußalkoholfraktion 10 bis 14 Kohlenstoffatome aufweist.
- (4) Langkettige tertiare Aminoxide, die der Formel $R_1R_2R_3N \rightarrow 0$ entsprechen, in welcher R_1 einen Alkylrest mit etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatomen und R_2 und R_3 Methyl- oder Äthylreste bedeuten. Der Pfeil in der Formel ist die übliche Darstellung einer semipolaren Bindung. Beispiele für Aminoxide, die für die Zwecke der Erfindung brauchbar sind, sind Dimethyldodecylaminoxid, Dimethyloctylaminoxid, Dimethyldecylaminoxid, Dimethyltetrade-cylaminoxid, Dimethylhexadecylaminoxid.
- (5) Langkettige tertiare Phosphinoxide entaprechend der Formel RR'R''P->0, in welcher R eine Alkyl-, Alkenyl- oder Monohydroxyalkylgruppe mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen und R' und R'' ilkyl- oder Monohydroxyalkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen bedeuten. Der Pfeil in der Formel zeigt auch hier eine semipolare Bindung an. Beispiele für geeignete Phosphinoxide sind:

Dodecyldimethyl-, Tetradecyldimethyl-, Tetradecylmethylathyl-, Cetyldimethyl-, Stearyldimethyl-, Cetyläthylpropyl-, Dodecyldiathyl-, Tetradecyldiathyl-, Dodecyldipropyl-, Dodecyldi-(hydroxymethyl)-, Dodecyldi-(2-hydroxyathyl)-, Tetradecylmethyl-2-hydroxypropyl-, Oleyldimethyl- und 2-Hydroxydodecyldimethyl-phosphinoxid.

- (c) Ampholytische synthetische Waschrohstoffe können ganz allgemein als Derivate von aliphatischen sekundären und tertiären Aminen bezeichnet werden, in welchen der aliphatische Rest geradkettig oder verzweigtkettig sein kann und in welchen einer der aliphatischen Substituenten etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatome und ein anderer eine anionische wasserlöslich machende Gruppe, z.B. eine Carboxy-, Sulfo-, Sulfato-, Phosphato- oder Phosphonogruppe enthält. Beispiele für Verbindungen dieser Art sind Natrium-3-dodecylaminopropionat und Natrium-3-dodecylaminopropionat.
- (d) Zwitterionische synthetische Waschrohstoffe können ganz allgemein als Derivate von aliphatischen quaternären Ammonium-,
 Phosphonium- und Sulfoniumverbindungen bezeichnet werden, in
 welchen die aliphatischen Reste geradkettig oder verzweigkettig
 sein können und in welchen einer der aliphatischen Substituenten
 etwa 8 bis 18 Kohlenstoffatome enthält und einer eine anionische
 wasserlöslich machende Gruppe, z.B. eine Carboxy-, Sulfo-,
 Sulfato-, Phosphato- oder Phosphonogruppe aufweist. Beispiele
 für Verbindungen dieser Art sind 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonio)-propan-1-sulfonat und 3-(N,N-Dimethyl-N-hexadecylammonio)-2-hydroxypropan-1-sulfonat; diese Verbindungen zeichnen
 sich insbesondere durch ihre hervorragende Waschwirkung in
 kaltem Wasser aus.

Die anionischen, nichtionischen, ampholytischen und zwitteribnischen Waschrohstoffe, die vorstehend ausführlich erläutert
worden sind, können einzeln oder in Mischung untereinander für
die Zwecke der Erfindung verwendet werden. Die Erfindung ist
nicht auf die genannten Beispiele beschränkt; andere oberflächenaktive Substanzen innerhalb der genannten Klassen können eben-

falls verwendet werden.

Die vorgenannten Waschrohstoffe können in alle beliebigen handelsüblichen Formen gebracht werden, z.B. in die Form von Körnchen, Flocken, Flüssigkeiten oder Tabletten.

Bei dem Gerüststoffgemisch, welches erfindungsgemäss verwendet wird, handelt es sich um ein anorganisches wasserlösliches alkalisches kondensiertes Polyphosphat in Kombination mit einem wasserlöslichen Alkalimetallsalz der NTE. Die anorganischen Phosphate können beliebige Salze von Phosphorsäuren sein, die die gewünschte verstärkte Wirkung beim Waschen nervorrufen. Beispiele für geeignete Substanzen sind die Alkalimetallsalze von Phosphorsäure, z.B. Trinatriumphosphat, die Alkalimetallsalze von Pyrophosphorsäure, z.B. Natriumpyrophosphat und die Alkalimetallsalze von Polyphosphaten wie Natriumtripolyphosphat (NTP). Andere Phosphate können ebenfalls als Gerüststoffe verwendet werden; ausser den Alkalimetallsalzen und den Natriumsalzen lassen sich auch andere Metallsalze verwenden, jedoch werden die Natrium- und Kaliumsalze bevorzugt verwendet. Besonders günstig ist es, als Gerüststoif Natriumtripolyphosphat (NTP) zu verwenden.

Die wasserlöslichen Alkalimetallsalze der Nitrilotriessigsäure, die in den erfindungsgemässen Gerüststoffen verwendet werden, weisen die Formel

 $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{N.} & \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \end{array} \end{array}$

auf, wobei ein geeignetes Alkalimetallkation anstelle der sauren Wasserstoffatome in der Formel treten kann. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Kation um Natrium; in dem Gerüststoffgemisch wird vorzugsweise das Trinatriumsalz der Nitrilotriessigsäure oder Na₃NTE (NNTE) verwendet.

Obwohl in der Gerüststoffmischung viele Substanzen enthalten sein können, soll diese vorzugsweise NTP und NNTE enthalten.

909849/1422

weil ein solches Gemisch gute Gerüststoffwirkung bei verschiedenen aktiven Waschrohstoffen und Mischungen derselben aufweist und auch mit den üblichen Zusatzmitteln, wie sie Waschmitteln zugegeben werden, verträglich ist. Vorzugsweise soll das Gerüststoffgemisch aus NTP und NNTE so zusammengesetzt sein, daß ein Molverhältnis von NTP zu NNTE von etwa 4:1 bis etwa 1:4 vorliegt. Optimale Ergebnisse lassen sich erzielen, wenn das Molverhältnis von NTP zu NNTE 3:1 bis 1:3 beträgt. Diese Verhältnisse sind auf der Basis von Trinatriumnitrilotriacetat und Natriumtripolyphosphat errechnet.

Das Schmutztragemittel, d.h. das Mittel, welches die Wiederabsetzung des Schmutzes verhindert, ist erfindungsgemäss eine Mischung aus einem Gelatineprotein und einem ionischen wasserlöslichen Celluloseäther.

Das Gelatineprotein ist ein selektives Hydrolyseprodukt von Kollagen, welches der hauptsächliche intercellulare Proteinbestandteil des weißen Bindegewebes von tierischen Häuten und Knochen ist. In unreiner Form wird das Produkt als Tierleim bezeichnet. In hochgereinigter Form stellt dieses Hydrolyseprodukt reine Gelatine dar.

Leim und Gelatine werden auch aus einer grossen Zahl von verschiedenen Tiergeweben, Knochen, Tierhäuten und Fischen hergestellt. Die Isolierung des Leimes bezw. der Gelatine kann in saurem oder basischem Medium durchgeführt werden; die so gewonnenen Produkte sind als saure oder alkalische Leim- bezw. Gelatinevorprodukte bekannt. Alle Arten von Tierleimen und Gelatine, gleichgültig wie sie hergestellt worden sind, können für die Zwecke der Erfindung verwendet werden. Vorzugsweise verwendet man entfettete und entschäumte Tierleime heller Farbe, z.B. sogenannte "Chromleime".

Der immische wasserlösliche Celluloseäther ist das Verätherungsprodukt einer Alkalicellulose mit einem Alkalimetallsalz einer organischen Halogensäure. Vorzugsweise verwendet man Carboxy_ methylcellulose (CMC) in Form des Natriumsalzes, obwohl auch andere Salze, z.B. das Kaliumsalz, verwendet werden können. Andere Celluloseäther, die ebenfalls verwendbar sind, sind.
Natriumcarboxymethyl-hydroxyäthylcellulose u.ä.

Das Schmutztragemittel kann aus Mischungen aus CMC und Tierleimen in verschiedenen Gewichtsverhältnissen bestehen. Eine
Mischung mit einem Gewichtsverhältnis von 50 % zu 50 % hat sich
als wirksam erwiesen. Andere Gewichtsverhältnisse von CMC zu
Tierleim oder Gelatine sind ebenfalls möglich, so können Gewichtsverhältnisse von etwa 5% zu 95 % bis etwa 95% zu 5 % angewandt werden. Die Gewichtsverhältnisse wurden auf der Basis
von Natriumcarboxymethylcellulose und Gelatine bestimmt.

Die Waschmittel gemäss der Erfindung werden so angesetzt, daß sich eine wässrige Lauge mit einem phiwert zwischen etwa 7 und 12 ergibt, weil in diesem Bereich eine optimale Gerüststoffwirkung erzielbar ist. Um einen phiwert in diesem Bereich in der wässrigen Waschlösung zu erreichen und aufrechtzuerhalten, wert den dem Waschmittelgemisch erhebliche Mengen alkalischer Bestandteile wie Natriumsilicat zugesetzt. Dieses Zusatzmittel wird gerüststoffhaltigen Waschmitteln im allgemeinen in geringen Mengen bis zu 6 % als Korrosionsinhibitor zugesetzt. Eine Regulistung der Alkalinität des Waschmittels lässt sich erreichen, indem man Mengen bis zu 10 % oder mehr, falls erforderlich, zusetzt. Vorzugsweise wird der phiwert auf etwa 9 - 11 eingestellt.

Das Schmutztragemittel wird im allgemeinen in einer Menge von etwa 0,25 bis etwa 3,00 % verwendet. Vorzugsweise soll die Gesamtmenge des Schmutztragemittels in dem Waschmittel zwischen etwa 0,75 und 1,5 % liegen. Im übrigen ist das Waschmittel vorzugsweise wie folgt zusammengesetzt: etwa 5 bis 30 % Waschrohstoff, etwa 15 bis 55 % Gerüststoff, etwa 3 bis 15 % Natriumsilicat und etwa 0 bis 50 % eines Füllmittels, z.B. Natriumsilfat. Die Menge an Waschrohstoff und Gerüststoff in einem bestimmten Waschmittel ändert sich je nach dem Endverwendungszweck der Gemische und wird vom Fachmann entsprechend eingestellt. Alle Prozentangaben im vorliegenden Zusammenhang sind Gewichtsprozentangaben, soweit nicht etwas anderes angegeben ist.

Die erfindungsgemässen Waschmittel können ausserdem verschiedene Zusätze für bestimmte Zwecke enthalten. So können sie beispielsweise schaumverstärkende oder die Schaumbildung unterdrückende Mittel, Antikerrosionsmittel, Farbstoffe, Fluorescenzmittel, Parfims u.ä. enthalten. Bei der Herstellung von flüssigen Waschmitteln ist es möglich, Wasser oder Alkohol oder Mischungen aus diesen beiden als Trägermaterialien zu verwenden, zusammen mit löslich machenden Mitteln der üblicherweise in der einschlägigen Industrie benutzten Art.

Die Waschmittel gemäss der Erfindung werden vorzugsweise so verwendet, daß sich in der wässrigen Waschlösung ein ph-Wert zwischen 7 und 12 ergibt, weil in diesem Bereich eine optimale Gerüststoffwirkung erreicht wird. Die Waschtemperaturen sollen im allgemeinen zwischen etwa 26,7 und etwa 93°C liegen. Nach dem Waschen werden die Gewebe gespült und getrocknet.

Mit Hilfe der erfindungsgemässen Waschmittel lassen sich ausgezeichnete Reinigungsergebnisse sowie eine hervorragende Erhaltung des Weißegrades erreichen, insbesondere auch dann, wenn hartes Wasser zum Waschen verwendet wird oder wenn stark verschmutzte Gewebe, insbesondere solche, mit anorganischem oder Kohleteilchen enthaltendem Schmutz verschmutzt sind, gewaschen werden.

Beispiel

Unter Verwendung der in Tabelle I genannten Bestandteile in den dort angegebenen Mengen wurden Waschmittel hergestellt, indem man die abgewogenen Mengen der aufgeführten Bestandteile zusammen mit einigen Porzellankugeln in 2-Liter-Gefäße gab.

Jedes Gefäß wurde 24 Stunden gerollt, um eine sorgfältige Durchmischung zu erreichen. Die Probe D, welche sowohl CMC als auch Tierleim enthält, ist ein Waschmittel, welches nach den Angaben der Erfindung hergestellt ist. Drei verschiedene Kontrollproben wurden ebenfalls hergestellt, sobei die erste kein Schmutztragemittel enthielt (A), die zweite nur CMC enthielt (B) und die dritte nur Tierleim enthielt (C). Alle Produkte wurden im Hinblick auf ihr Schmutztragevermögen geprüft. Die Ergebnisse sind

909849/1422

BAD ORIGINAL

ebenfalls in Tabelle I enthalten.

Tabelle I	E	100 100 100	. 25 25	175 175 175	5 - 2,5)	- 5 2,5	25 . 25	170 170 1.70	(Kontrolle	10,9 10,85	10,2 10,2	89,0 89,12	60,4 49,10	56,81 28,6 40,02 16,35	32,11 45
	Bestandtelle und Ergebnisse	Ultrawet K-90 *	Natriumtripolyphosphat	Natriumnitrilotriacetat	Natriumcarboxymethylcellulose	Tierleim **	Matriummetasilicat	Natriumsulfat (Füllmittel)	Waschlösung ph-Wert	vor dem Waschen	nach dem Waschen	Reflektans vor dem Waschen	Reflektang nach dem Waschen	Reflektanzänderung 	Prozentuale Anderung

* 90% aktiver anionischer Natriumalkylatsulfonatwaschrohstöff vom Typ des linearen Dodecylbenzols. **Tierleim : Chromleim, 24 Maschen, Bloom-Wert = 60 g, entschäumt und hellfarbig

909849/1422

Aus Tabelle I erkennt man, dass sich bei dem Waschmittel (A), welches kein Schmutztragemittel enthielt, eine sehr starke Verringerung der Reflektanz, d.h. des Reflektionsvermögens des Gewebes ergab. Das zeigt an, dass eine zu grosse Schmutzmenge auf dem Gewebe zurückgeblieben ist. Die Zugabe von 1% Carboxymethylcellulose (B) oder 1 % Tierleim (C) zu dem Waschmittel verringert die Wiederabsetzung des Schmutzes etwas. wendung von 1/2% CMC und einem halben Prozent Tierleim oder insgesamt 1 Gewichtsprozent, bezogen auf das Waschmittel, dem Schmutztragemittels, ist die Reflektanzänderung erheblich verringert, was eine kräftige schmutztragende Wirkung anzeigt. Wie man beim Vergleich derselben Gesamtgewichtsmenge eines Schmutztragemittels in dem Waschmittel erkennt, ergibt die Kombination aus CMC und Tierleim in einem NNTE-gerüststoffhaltigen Waschmittel eine erhebliche Verbesserung hinsichtlich der Verhinderung der Wiederabsetzung des Schmutzes.

Die schmutztragenden Fähigkeiten, d.h. die Fähigkeiten zur Verhinderung der Wiederabsetzung des Schmutzes bei einem Waschmittel wurden wie folgt bestimmt: eine bekannte Menge eines Verschmutzungsmittels (kollodaler Graphit) wurde zu einer Waschmittellösung gegeben; zu dieser Lösung gab man dann ein ungewaschenes weißes Baumwollgewebe ("Indianhead") mit bekannter Reflätanz; das Gewebe wird in der Lösung unter kontrollierten Bedingungen gewaschen, worauf die Reflektanz der Proben nach dem Waschen bestimmt wird.

Der Waschvorgang in einem "Tergotometer" (Modell der Firma U.S. Testing Co.) lief unter folgenden Bedingungen ab: Waschzyklus: 20 Minuten, Spülzyklus: 5 Minuten; Wassertemperatur: 43°C, Bewegung: 100 Umdrehungen pro Minute; Wasserhärte: 300 ppm, Testlösung: 0,4 g, Laboratoriumswaschmittel plus 0,5 g kollodialer Graphit pro Liter Lösung.

Funf weisse Baumwollgewebeproben der genannten Art mit bekannter Anfangsreflektanz (bestimmt in einem Hunter-Reflektometer, Modell D-40) wurden für die Auswertung der Waschmittel verwendet.

Patentansprüche

- 1. Waschmittel bestehend aus
 - (A) einem anionischen, nichtionischen oder zwitterionischen synthetischen Waschrohstoff oder einer mischung solcher Waschrohstoffe,
 - (B) einem Gerüststoff, bei welchem es sich um Nitrilotriessigsäure oder deren Alkalimetallsalze in Kombination
 mit einem wasserlöslichen alkalischen kondensierten
 Polyphosphat handelt, und
 - (C) einem die wiederabsetzung des Schmutzes verhinderndem Mittel (Schmutztragemittel), bei welchem es sich um einen ionischen, wasserlöslichen Celluloseather oder dessen Salze in Kombination mit einem Gelatineprotein wie Tierleim oder Gelatine oder Mischungen dieser Bubstanzen handelt.
- 2. Waschmittel gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Waschrohstoff aus anionischen oder nichtionischen synthetischen Waschrohstoffen oder Mischungen dieser Substanzen besteht.
- 3. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Gerüststoff aus einer Mischung von Natriumnitrilotriacetat und Natriumtripolyphosphat besteht.
- 4. Waschmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Natriumtripolyphosphat (NTP) und das Natriumnitrilo-triacetat (NNTA) in dem Gerüststoff in einem Gewichtsverhältnis von etwa 1 NTP: 4 NNTA bis 4 NTP: 1 NNTA vorliegen.
- 5. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der ionische wasserlösliche Celluloseäther Natriumcarboxymethylcellulose ist.
- 6. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gelatinsprotein Tierleim ist.
- 7. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Celluloseäther zu Gelatine-

protein in dem Schmutztragemittel zwischen etwa 5: 95 und etwa 95: 5 liegt.

- 8. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Schmutztragemittel ein Gemisch (auf Gewichtsbasis) von etwa 50 % Natriumcarboxymethylcellulose und etwas 50 % Tierleim ist.
- 9. Waschmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus etwa 5 bis etwa 30 % Waschrohstoff, etwa 15 bis etwa 55 % Gerüststoff und etwa 0,25 bis etwa 3 % Schmutztragemittel sowie weiterhin etwa 3 bis etwa 15 % Natriumsilicat und etwa 0 bis etwa 50 % Natriumsulfat besteht, wobei es sich bei allen Prozentangaben um Gewichtsprozent handelt, die auf das Gesamtgewicht des Waschmittels bezogen sind.

Für Stauffer Chemical Company, New York, N.Y., V.St.A.

Rechtsanwalt